

SPONTANEITA' DELLE REAZIONI

Sono spontanei i fenomeni che portano ad una diminuzione dell'energia potenziale:

1. Reazioni chimiche esotermiche
2. Sciatore che scende in una pista da sci
3. Trasferimento di calore dal corpo caldo al corpo freddo
4. Mescolamento delle soluzioni
5. Scioglimento del ghiaccio sopra gli 0°C
6. Gas che si espande in tutto lo spazio disponibile

Ogni fenomeno spontaneo può avvenire in senso contrario, ma per fare ciò bisogna fornire energia dall'esterno.

NB - 3., 4., 5. e 6. Perché sono spontanei?

Fenomeni spontanei

perchè portano a maggior DISORDINE

La funzione di stato che è messa in relazione con il disordine è l'entropia (S)

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$$

Boltzmann ha messo matematicamente in relazione la funzione Entropia con il disordine

II legge della termodinamica

L'entropia dell'universo aumenta $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ $\Delta S > q_{\text{irrev.}}/T$

III Legge della termodinamica

Alla temperatura dello zero assoluto l'entropia è uguale a zero

$$S = 0 \text{ per } T = 0$$

T = 0 in Kelvin corrisponde a -273.15 °C

Quando T = 0 tutta la materia è ferma e si ha l'ordine assoluto

I valori di entropia si possono avere in senso assoluto perché si ha il riferimento S = 0

Valori di Entropia

Entropie molari standard, S°, a 25°C (J K⁻¹ mol⁻¹)^a

| SOLIDI | | LIQUIDI | | GAS | |
|---|-------|---|-------|---|-------|
| C (diamante) | 2,4 | H ₂ O | 70,0 | H ₂ | 130,6 |
| C (grafite) | 5,8 | Hg | 75,9 | N ₂ | 191,5 |
| Fe | 27,3 | Br ₂ | 152,2 | F ₂ | 202,7 |
| S (rombico) | 32,0 | CH ₃ OH | 126,8 | O ₂ | 205,0 |
| Cu | 33,2 | HNO ₃ | 155,5 | Cl ₂ | 223,0 |
| P (bianco) | 41,1 | CH ₃ CO ₂ H | 159,8 | I ₂ | 260,6 |
| Ag | 42,6 | C ₂ H ₅ OH | 160,7 | CH ₄ | 86,1 |
| I ₂ | 116,1 | CH ₂ Cl ₂ | 177,8 | HCl | 186,8 |
| MgO | 27,0 | CHCl ₃ | 201,7 | H ₂ O | 188,7 |
| CaO | 38,1 | CCl ₄ | 216,4 | NH ₃ | 192,7 |
| SiO ₂ (quarzo) | 41,5 | SiCl ₄ | 239,7 | H ₂ S | 205,6 |
| NaF | 51,3 | C ₅ H ₁₂ ^a | 263,3 | HI | 206,5 |
| NaCl | 72,5 | C ₆ H ₆ ^b | 172,2 | CO ₂ | 213,7 |
| NaBr | 87,2 | C ₆ H ₁₄ ^a | 295,9 | C ₂ H ₆ | 229,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 87,4 | C ₇ H ₁₆ ^a | 328,5 | C ₃ H ₈ | 269,9 |
| CaCO ₃ | 92,9 | C ₈ H ₁₈ ^a | 361,2 | C ₄ H ₁₀ ^a | 310,1 |
| AgCl | 96,2 | | | C ₅ H ₁₂ ^a | 348,9 |
| NaI | 98,5 | | | C ₆ H ₆ ^b | 269,2 |
| Glucosio (C ₆ H ₁₂ O ₆) | 182,4 | | | | |
| P ₄ O ₁₀ | 231 | | | | |
| Saccarosio (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁) | 360 | | | | |

^a Altri valori sono riportati nelle Tabelle B.2 e B.3.

^b Alcani a catena lineare. ^c Benzene.

Energia Libera GIBBS (G)

Somma in sè le due forme di energia (H e S) e definisce completamente la spontaneità delle reazioni

Funzione di stato $G = H - TS$

Per una reazione chimica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Se $\Delta G = 0$ $\Delta S = \Delta H/T$ ed essendo $\Delta H = q_p$ si ha

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

per i sistemi reali però $\Delta S > q_{irr}/T$

$T\Delta S > q$ $T\Delta S - q > 0$ $q - T\Delta S < 0$ ovvero

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

quindi per $\Delta G < 0$ si ha una Reazione Spontanea

Valori di Energia libera di GIBBS in condizioni Standard (ΔG°)

Energie libere standard di formazione, ΔG_f° , a 25°C

| | ΔG_f° (kJ mol ⁻¹) | | ΔG_f° (kJ mol ⁻¹) |
|--|---|--------------------------------------|---|
| AgCl(s) | -109,8 | CH ₃ CO ₂ H(l) | -390 |
| CO(g) | -137,2 | C ₆ H ₆ (l) | 124,7 |
| CO ₂ (g) | -394,4 | Fe ₂ O ₃ (s) | -742,2 |
| CH ₄ (g) | -50,8 | H ₂ S(g) | -33,4 |
| C ₂ H ₆ (g) | -32,9 | HCl(g) | -95,3 |
| C ₃ H ₈ (g) | -23,4 | HI(g) | 1,6 |
| C ₄ H ₁₀ (g)* | -17,2 | HNO ₃ (l) | -80,8 |
| C ₅ H ₁₂ (l)* | -9,6 | H ₂ SO ₄ (l) | -690,1 |
| C ₆ H ₁₄ (l)* | -4,4 | H ₂ O(l) | -237,2 |
| C ₇ H ₁₆ (l)* | 1,0 | H ₂ O(g) | -228,6 |
| C ₈ H ₁₈ (l)* | 6,4 | NH ₃ (g) | -16,4 |
| CH ₂ O(g) | -113 | NO(g) | 86,6 |
| CH ₃ OH(l) | -116,4 | NO ₂ (g) | 51,3 |
| C ₂ H ₅ OH(l) | -174,9 | N ₂ O ₄ (g) | 97,8 |
| CH ₂ Cl ₂ (l) | -67,3 | NaCl(s) | -384,3 |
| CH ₃ Cl(g) | -57,4 | NaBr(s) | -349,1 |
| CCl ₄ (l) | -65,3 | NaI(s) | -282,4 |
| C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) (glucosio) | -919,2 | CaO(s) | -603,5 |
| | | CaCC ₃ (s) | -1128,8 |

* Alcani a catena lineare.

Situazioni possibili che definiscono il segno di ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

| | ΔH | ΔS | ΔG | Processo |
|----|------------|------------|---------------|---------------|
| 1. | - | + | - | Spontaneo |
| 2. | - | - | - a bassa T → | Spontaneo |
| | | | + ad alta T → | non spontaneo |
| 3. | + | - | + | non spontaneo |
| 4. | + | + | + a bassa T → | non spontaneo |
| | | | - ad alta T → | Spontaneo |

Anche i ΔG_f° sono tabulati e rispettano la legge di HESS

Se $\Delta H = T\Delta S$ si ha $\Delta G = 0$ e la reazione non avviene né in un senso né in senso opposto: è questa la situazione di **equilibrio**

L'EQUILIBRIO CHIMICO

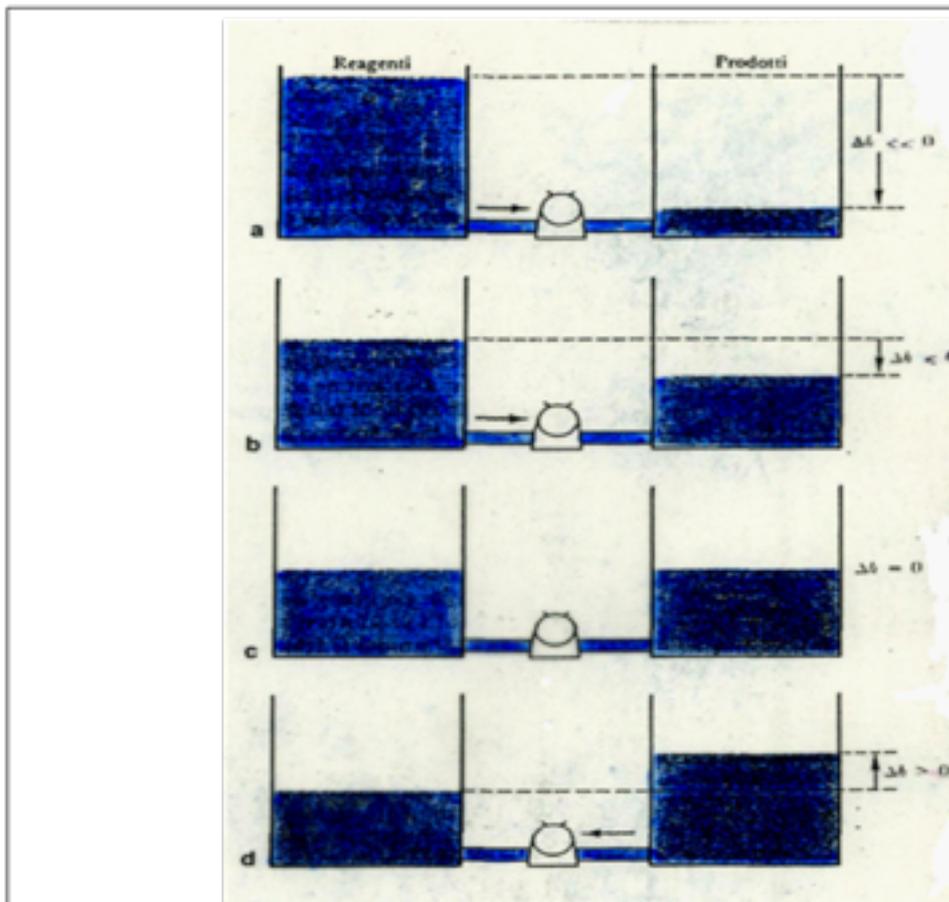
Tutte le reazioni chimiche effettuate in un sistema chiuso raggiungono, dopo un certo tempo, uno stato di equilibrio in cui la concentrazione di tutte le specie, reagenti e prodotti, non cambia nel tempo

STATO DI EQUILIBRIO

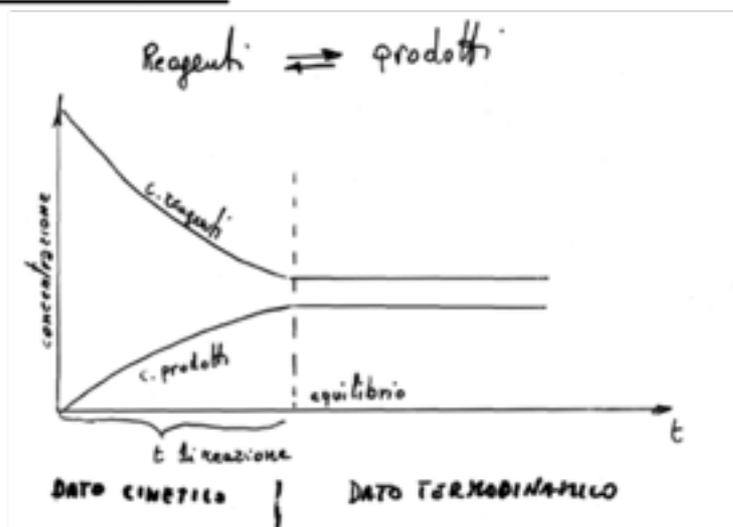
La situazione di equilibrio è una situazione dinamica in cui la Concentrazione delle varie specie resta costante perché la reazione avviene alla stessa velocità della reazione in senso opposto



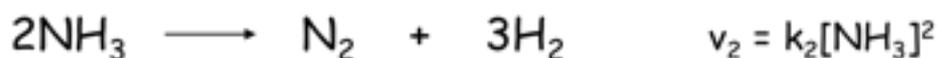
EQUILIBRIO ed Energia



Equilibrio Chimico

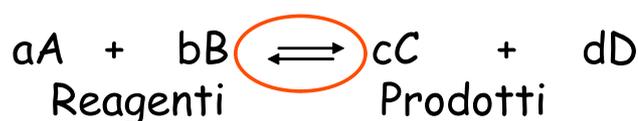


Esempio:



$$v_1 = v_2 \quad k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = k_2[\text{NH}_3]^2 \quad k_1/k_2 = [\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = K_{eq}$$

Legge di Azione di massa



$$K_{eq} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad \text{Costante di Equilibrio}$$

Operazioni con le K_{eq} :

se si scrive $c\text{C} + d\text{D} = a\text{A} + b\text{B}$ il valore della nuova K_1 sarà $1/K$

se i coefficienti sono moltiplicati per n $K_{nuova} = K_{vecchia}^n$

se $K_{eq} =$ molto grande significa che prima di arrivare all'eq si ottengono molti prodotti (quasi completamente verso destra)

se $K_{eq} =$ molto piccola significa che la reazione praticamente non avviene

Calcolo della Keq da dati sperimentali



Dati sperimentali:

| [H ₂] | [I ₂] | [HI] | K _{eq} |
|-------------------|-------------------|-------|--------------------------|
| 18.14 | 0.41 | 18.68 | 50.50 |
| 10.96 | 1.89 | 32.61 | 51.34 |
| 4.57 | 8.69 | 46.28 | 53.93 |
| 2.23 | 23.95 | 51.30 | 49.27 |
| 0.86 | 67.90 | 53.40 | 48.83 |
| 0.65 | 87.29 | 52.92 | 49.35 |
| | | | 303.22 / 6 = 50.53 = Keq |

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

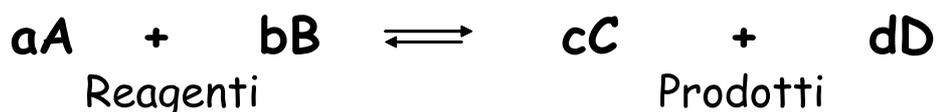
Q diventa uguale a Keq
quando siamo all'equilibrio

E se $Q < K_{eq}$ la reazione
procede verso
destra

se $Q > K_{eq}$ la reazione
procede verso
sinistra

se $Q = K_{eq}$ la reazione è
all'equilibrio

Costante di Equilibrio Termodinamica



$$K_{eq} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

a = **attività** della specie riferita all'attività nello stato standard.

- l'attività di una specie pura nello stato standard (stato liquido o solido) è unitaria ($a = 1$).

f = **Coefficiente di attività** (è diverso da 1 se non si è in condizioni di idealità).

L'attività di una specie gassosa = $f \times p_{\text{parziale}}$
l'attività di una specie in soluzione = $f \times [\text{specie}]$

$f = 1$, per soluzioni diluite o per basse pressioni

Trattazione Termodinamica Semplice

La funzione di stato che è in relazione con la K_{eq} è l'Energia libera di Gibbs (G)

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} = \Delta H - T\Delta S$$

Termodinamicamente si avrà che una reazione è spontanea se $\Delta G < 0$ e raggiungerà la situazione di equilibrio quando $\Delta G = 0$

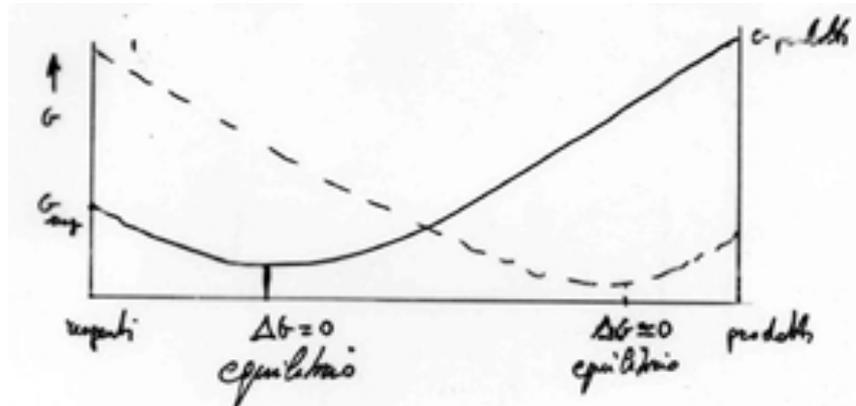
In generale però $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ dove Q è il quoziente di reazione

Ma se $\Delta G = 0$ $Q = K_{eq}$ e si avrà: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ e quindi

$$K_{eq} = e^{-(\Delta G^\circ / RT)}$$

In cui si osserva che la K_{eq} è in relazione con

ΔG° e con la Temperatura



Keq per reazioni in fase gassosa



si può scrivere:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad \text{o} \quad K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \times p^3_{H_2}}$$

Si può risalire da un tipo di costante all'altro noto che $PV = nRT$ da cui $P = n/V RT = cRT$ che sostituendo da:

$$K_p = \frac{[NH_3]^2(RT)^2}{[N_2](RT)[H_2]^3(RT)^3} = K_c \times 1/(RT)^2$$

In generale: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$
dove $\Delta n = (n_{\text{prodotti}}) - (n_{\text{reagenti}})$

EQUILIBRI

Omogenei

Tutte le specie sono nello stesso stato

Eterogenei

Le specie sono in stati diversi

Es. di equilibrio eterogeneo



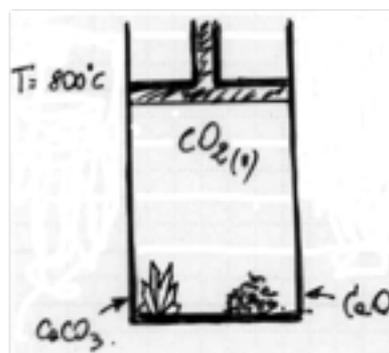
$$K_{\text{eq}} = [\text{CaO}(\text{s})][\text{CO}_2(\text{g})]/[\text{CaCO}_3(\text{s})]$$

Ma $a_{\text{CaO}} = 1$ e $a_{\text{CaCO}_3} = 1$

per cui $K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2(\text{g})]$ o $K_p = p(\text{CO}_2)$

All'equilibrio a 800°C

$p(\text{CO}_2) = 0.236 \text{ Atm}$

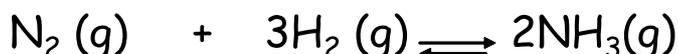


FATTORI CHE INFLUENZANO GLI EQUILIBRI

Principio di Le Chatelier:

Se si altera uno dei fattori di un sistema all'equilibrio, l'equilibrio si sposta in modo da opporsi alla sollecitazione esterna e ristabilire l'equilibrio

1. Fattore Concentrazione



Aumentando la concentrazione dei reagenti in una reazione all'equilibrio il quoziente di reazione diventa $Q < K$, per cui, perché ritorni ad essere $Q = K$, la reazione deve andare verso destra

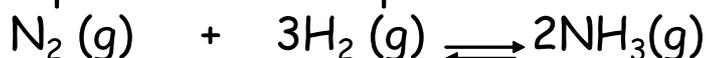
Così, aumentando la concentrazione dei prodotti di una reazione all'equilibrio, il quoziente di reazione diventa $Q > K$, per cui, perché ritorni ad essere $Q = K$, la reazione deve andare verso sinistra

Sottraendo quantità di reagenti alla reazione in equilibrio, il quoziente di reazione diventa $Q > K$, per cui, perché diventi ancora $Q = K$, la reazione deve andare verso sinistra

Sottraendo quantità di prodotti alla reazione in equilibrio, il quoziente di reazione diventa $Q < K$, per cui, perché diventi ancora $Q = K$, la reazione deve andare verso destra.

FATTORI CHE INFLUENZANO GLI EQUILIBRI (2)

Fattore pressione: Vale per le reazioni in fase gassosa



La variazione della pressione totale dell'ambiente in cui si ha una reazione in equilibrio porta allo spostamento delle condizioni di equilibrio solo per reazioni in cui varia il numero di molecole tra reagenti e prodotti.

Per esempio, la reazione: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ non subisce spostamento dalle condizioni di equilibrio in seguito ad una variazione della pressione totale sul sistema.

Un aumento di pressione totale comporta uno spostamento verso la parte della reazione in cui si ha diminuzione del numero di molecole.

Per esempio per la reazione di produzione dell' NH_3 , un aumento della pressione totale porta allo spostamento verso destra della reazione. Infatti, per il principio di Lechatelier, la reazione si può opporre all'aumento di pressione solo riducendo il numero di molecole.

Viceversa una diminuzione di pressione comporta uno spostamento verso la parte in cui c'è un aumento del numero di molecole

Dipendenza di K_{eq} dalla Temperatura

$$K_{eq} = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}$$

Per reazioni in fase omogenea il fattore ΔS può di solito essere trascurato, per cui la relazione in forma logaritmica diventa:

$$\ln K_2/K_1 = -\Delta H^\circ(1/T_2 - 1/T_1)/R$$

Pertanto, anche la temperatura influenza l'equilibrio chimico, ma perché la temperatura cambia il valore della K_{eq} !!!

Si può ragionare ancora secondo il principio di Lechatelier se si pone la quantità di calore q come componente della reazione:



Aumentando la temperatura in una reazione esotermica all'equilibrio si aumenta un prodotto per cui la reazione deve andare verso sinistra (diminuisce il valore della K_{eq}). Al contrario se la reazione è endotermica!